

# **Evolution du niveau d'agglomération de nanopoudres d'aluminium : une approche rhéologique**

## **Assessment of the agglomeration's level for aluminum nanopowders : a rheological approach**

HENRY François<sup>a,b\*</sup>, MARCHAL Philippe<sup>b</sup>, BOUILLARD Jacques<sup>a\*</sup>, VIGNES Alexis<sup>a</sup>,  
DUFAUD Olivier<sup>b\*</sup> et PERRIN Laurent<sup>b</sup>

<sup>a</sup>INERIS

Parc ALATA, 60550, Verneuil-en-Halatte, France

<sup>b</sup>LRGP, Nancy-Université, UPR 3349 CNRS 1

ENSIC 1 Rue Grandville, 54000, Nancy, France

### **Résumé**

Lorsque l'on passe de la dimension micrométrique à la dimension nanométrique, l'augmentation importante des énergies de surface rend prépondérants les phénomènes d'agglomération. Ceci modifie l'appréhension des risques liés aux poudres. Pour parler de toxicité, de risques d'inflammation et d'explosion des nanoparticules, nous devons prendre en compte la présence d'agglomérats. L'effet de l'agglomération sur la dispersibilité des nanopoudres a été étudié à partir d'observations expérimentales de nanopoudres agglomérées d'aluminium soumises au cisaillement fourni par un rhéomètre à poudres. Pour comprendre l'effet de la désagglomération sur les poudres, nous avons déjà estimé la contrainte d'agglomération mise en jeu à partir de la porosité du lit de poudres contenues dans la cellule du rhéomètre. Cette contrainte est globalement ici comprise entre 10 kPa et 1 MPa. Les tests en rhéologie ont montré qu'en comparaison avec une poudre d'aluminium micrométrique, les nanopoudres d'aluminium ont un comportement particulier vis-à-vis de la classification de Geldart, appartenant à la fois aux classes A et C, ceci étant dû à la facilité des nanoparticules à s'agglomérer et à le rester.

**Mots-clés :** dispersion de nanoparticules, désagglomération, rhéologie des poudres, force d'agglomération

### **Abstract**

From micrometric size to nanometric size, the increase of the surface energies allows the agglomeration to be preponderant and then, the risks linked to powders are changed. When the toxicity, the inflammation and explosion risks of nanoparticles are mentioned, the agglomerates must be taken into account. The effect of agglomeration in the behavior of nanopowders has been studied from experimental observation of agglomerated nanopowders of aluminum subjected to shear in a powder rheometer. In order to understand the effect of deagglomeration on the powders, the agglomerate strength has been estimated thanks to the porosity of the powder bed contained in the rheometer cell. This one is ranged between 10 kPa and 1 MPa. The rheological tests show that, compared with the micrometric aluminum, the aluminum nanopowders have a peculiar behavior in the Geldart's classification, being in both class A and C. This fact is due to the facility of nanoparticles to agglomerate and to stay agglomerated.

**Key-words:** dispersion of nanoparticles, deagglomeration, powder rheology, agglomeration forces

---

\* Auteurs à qui la correspondance devrait être adressée : francois.henry@ensic.inpl-nancy.fr, jacques.bouillard@ineris.fr, olivier.dufaud@ensic.inpl-nancy.fr

## 1. Introduction

Dans le but d'évaluer les risques liés aux nanopoudres, la sensibilité à l'explosion et sa sévérité pour différentes nanopoudres ont été déterminées précédemment (Dufaud et al, 2007). Cependant, il apparaît que le niveau d'agglomération joue un rôle significatif dans la dispersibilité des poudres et ainsi dans l'évaluation de ces risques. Par conséquent, les énergies et vitesses d'agglomération/désagglomération doivent être identifiées et quantifiées.

Les nanomatériaux ont des propriétés particulières, dues à leur grande surface spécifique. Lorsque l'on travaille avec ce type de particules, il est nécessaire de prendre en compte la tendance à l'agglomération des nanoparticules et à la formation de structures fractales de tailles micrométriques. Les agglomérats sont liés entre eux par des forces relativement faibles (forces de Van der Waals), qui sont prédominantes pour des agglomérats secs. Une contrainte d'agglomération peut alors être définie, celle-ci dépendant de ces forces mais aussi de la taille des particules, des agglomérats ou encore de la dimension fractale.

Pour avoir une désagglomération totale des poudres, il est évident qu'il faut apporter une énergie au moins équivalente à la contrainte d'agglomération. Mais on peut se demander quel sera l'état de désagglomération de la nanopoudre pour une énergie donnée. Pour répondre à cette question, nous essayerons de désagglomérer les agglomérats par l'application d'une contrainte de cisaillement. Celle-ci peut être apportée par différents moyens. Une poudre en suspension diluée dans l'air peut être désagglomérée grâce à l'énergie de cisaillement apportée à la sortie d'une buse de dispersion. Pour des poudres denses, la contrainte de cisaillement appliquée par un rhéomètre à poudres a le même effet.

Cet article se focalisera sur l'approche rhéologique du cisaillement. Premièrement, nous présenterons l'appareil utilisé pour notre approche expérimentale. Nous montrerons ensuite comment par mesure de masse et de volume de poudre testée dans le rhéomètre, nous pouvons avoir une estimation de la contrainte d'agglomération mise en jeu. Cette information est essentielle pour étudier l'influence des énergies de cisaillement apportée à la poudre par le rhéomètre. Enfin, nous présenterons les premiers résultats obtenus et leur interprétation.

Dans le cadre de l'étude rhéologique, plusieurs types de nanopoudres seront testées, tels le dioxyde de titane, la silice ou encore les noirs de carbone. Mais dans le cadre de cet article, nous nous focaliserons sur les nanopoudres d'aluminium, choisies au regard des risques associés à ces poudres : inflammation, explosion, toxicité. Deux nanopoudres ont été testées, avec des diamètres particuliers de 120 et 200 nm. De l'aluminium de diamètre 15  $\mu\text{m}$  a aussi été sélectionné.

## 2. Approche expérimentale

Les expériences ont été menées grâce à un rhéomètre à poudres conçu au LRGP-GEMICO (Marchal, 2009 ; Madariaga, 2009):

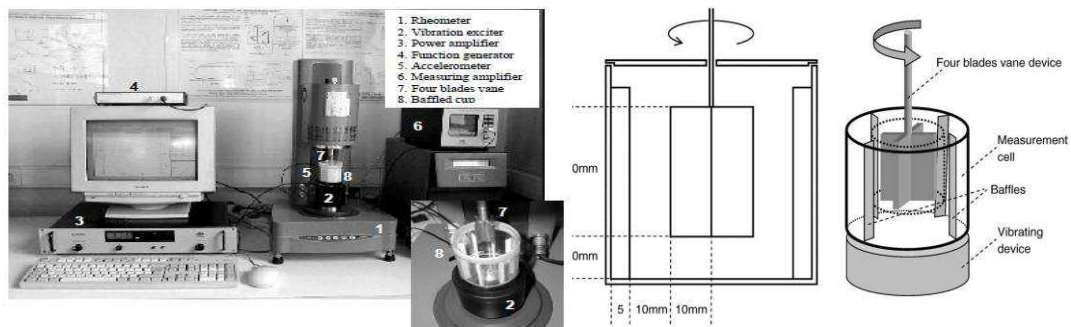


Figure 1. Rhéomètre à poudres (à gauche) et sa cellule de mesure (à droite)

L'équation principale définissant la viscosité  $\eta$  de la poudre dans le rhéomètre est:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_0}{1 + \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}} \quad (1)$$

où  $\sigma$  est la contrainte de cisaillement. Quand le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est bien plus faible que le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ , la viscosité tend vers une valeur constante  $\eta_0$  : le régime newtonien est atteint.

De plus, quand  $\dot{\gamma}$  est bien plus important que  $\dot{\gamma}_c$ ,  $\sigma$  tend vers une valeur constante  $\sigma_f$ . Le régime coulombien est alors atteint:

$$\sigma_f = \eta_0 \dot{\gamma}_c. \quad (2)$$

Le but de ces tests est de suivre la signature rhéologique de poudres d'aluminium soumises à un cisaillement. Lorsque le taux de cisaillement augmente, la contrainte de désagglomération augmente aussi et la structure des poudres changera alors en raison de la diminution du nombre et de la taille des agglomérats.

### 3. Approximation de la contrainte d'agglomération

Nous avons expliqué qu'au moyen du rhéomètre, une contrainte de cisaillement permet de désagglomérer les poudres. Cependant pour estimer l'efficacité de cette énergie sur la dispersion, nous devons connaître la contrainte d'agglomération assurant la cohésion des agglomérats. Celle-ci dépend de nombreux paramètres, présentés ci-dessous, certains étant difficiles à évaluer. Mais par mesure de la masse et du volume de la poudre contenus dans la cellule du rhéomètre, nous pouvons avoir une première estimation de la contrainte d'agglomération.

Rumpf (1962) a donné une définition de la contrainte d'agglomération :

$$\Gamma_{agg} = \frac{9}{8} \left( \frac{1-e}{e} \right) \frac{F}{d_p^2} \quad (3)$$

où  $e$  est la porosité à l'intérieur des agglomérats,  $d_p$  (m) le diamètre particulaire, et  $F$  (N) les forces interparticulaires. La porosité est liée au diamètre particulaire et au diamètre de l'agglomérat par l'utilisation de la dimension fractale :

$$e = 1 - \left( \frac{d_p}{d_{agg}} \right)^{3-D_f} \quad (4)$$

De la même manière, le nombre de particules par agglomérats,  $n$ , est défini par :

$$n = \left( \frac{d_{agg}}{d_p} \right)^{D_f} \quad (5)$$

Dans la cellule du rhéomètre, une masse  $m$  de poudre est introduite. Le nombre théorique de particules primaires peut être alors déduit de cette masse :

$$n_p = \left( \frac{N_a * m}{M} \right) * \left( \frac{2r_{vdW}}{d_p} \right)^3 \quad (6)$$

où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro,  $M$  la masse molaire de l'aluminium et  $r_{vdW}$  le rayon de Van der Waals.

A partir des équations (5) et (6), le nombre d'agglomérats  $n_{agg}$  peut être donné par :

$$n_{agg} = \frac{n_p}{n} = \left( \frac{N_a * m}{M} \right) * (2r_{vdW})^3 * \frac{d_p^{D_f-3}}{d_{agg}^{D_f}} \quad (7)$$

On peut aussi définir deux volumes : le volume théorique  $V_p$  qu'occuperaient toutes les particules primaires et le volume  $V_{agg}$  occupé par les agglomérats (dans l'hypothèse de particules sphériques) :

$$V_p = n_p * \left( \frac{\pi d_p^3}{6} \right) = \left( \frac{N_a * m}{M} \right) * \frac{4\pi}{3} r_{vdW}^3 \quad (8)$$

$$V_{agg} = n_{agg} * \left( \frac{\pi d_{agg}^3}{6} \right) = \left( \frac{N_a * m}{M} \right) * \frac{4\pi}{3} r_{vdW}^3 * \left( \frac{d_{agg}}{d_p} \right)^{3-D_f} \quad (9)$$

Un dernier paramètre est alors introduit, la porosité du lit de poudre, définie par l'équation (10) :

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{V_{agg}}{V_b} \quad (10)$$

$V_b$  est le volume de poudre directement mesuré dans la cellule. En conclusion, nous pouvons lier la porosité du lit de poudres à la porosité de l'agglomérat, mais aussi à la contrainte d'agglomération, à partir des équations (4), (8), (9) et (10) :

$$1 - \varepsilon_b = \frac{V_p}{V_b} * \frac{1}{1-e} \quad (11)$$

$$\Gamma_{agg} = \frac{9}{8} \left( \frac{1}{\frac{V_b}{V_p}(1-\varepsilon_b)-1} \right) \frac{F}{d_p^2} \quad (12)$$

Dans le cas d'une nanopoudre d'aluminium de diamètre particulaire 120 nm, l'ordre de grandeur des principales variables est donné dans le tableau 1.

Tableau 1. Ordre de grandeur des principales caractéristiques de la poudre agglomérée.

Diamètre particulaire	$d_p$ (m)	$1,20.10^{-07}$
Constante de Hamaker (Israelachvili, 1985)	A (J)	$1,00.10^{-19}$
Distance interparticulaire (Israelachvili, 1985)	h (m)	$1,00.10^{-09}$
Rayon de Van der Waals	$r_{vdW}$ (m)	$2,05.10^{-10}$

Les graphes suivants ont été tracés avec une masse de poudre testée et son volume dans la cellule respectivement de 20,08 g et  $8,83.10^{-5} \text{ m}^3$ . Les forces de Van der Waals sont de l'ordre de  $5.10^{-10} \text{ N}$ , le rapport  $V_p/V_b$  de 0,19. La figure 2 représente les variations de la contrainte d'agglomération en fonction de la porosité du lit :

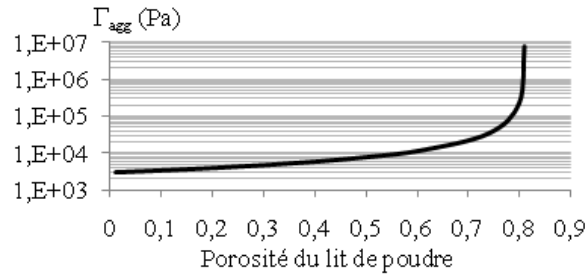


Figure 2. Evolution de la contrainte d'agglomération en fonction de la porosité du lit de poudre

Pour un nombre constant de particules primaires, la porosité du lit et la porosité de l'agglomérat varient en sens inverse. Aux vues de l'équation 4, les agglomérats les moins poreux sont les agglomérats sphériques (soit de dimension fractale proche de 3), mais un empilement de ces sphères entraîne une porosité de la poudre maximale (contrairement à un empilement peu poreux d'agglomérats linéaires qui ont une porosité d'agglomérat importante). La contrainte d'agglomération sera donc la plus faible pour un lit de poudre peu poreux, car les agglomérats sphériques sont les plus solides.

On peut estimer que la porosité du lit est comprise entre 0,5 et 0,8. En effet, la poudre testée n'est pas compactée dans la cellule, et la porosité ne peut être maximale car la poudre n'est pas en suspension dans l'air. La contrainte d'agglomération sera alors comprise en 10kPa et 1MPa. Cette estimation est cohérente avec le fait qu'en termes d'entropie, le niveau le plus bas de désordre pour un agglomérat sera celui d'un agglomérat sphérique, ayant donc une dimension fractale proche de 3. La figure 3 montre que quelque soit la taille des agglomérats, la contrainte assurant leur cohésion sera la plus importante quand la dimension fractale tendra vers 3.

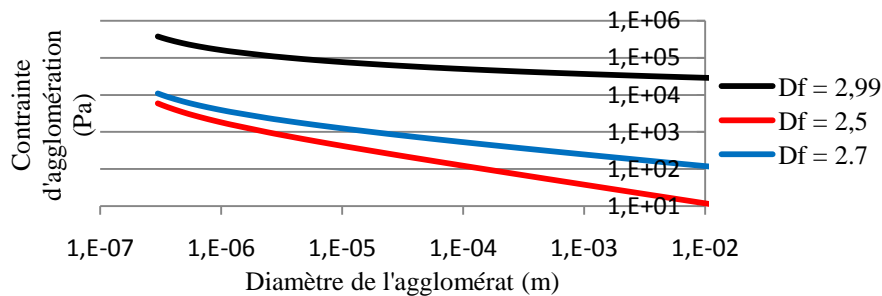


Figure 3. Evolution de la contrainte d'agglomération de l'aluminium avec  $d_p=120\text{nm}$

#### 4. Résultats expérimentaux

Deux types de tests ont été effectués avec les poudres d'aluminium 120 nm, 200 nm et 15  $\mu\text{m}$ , à taux de cisaillement variable (figure 4) ou constant (100  $\text{s}^{-1}$ , figure 5).

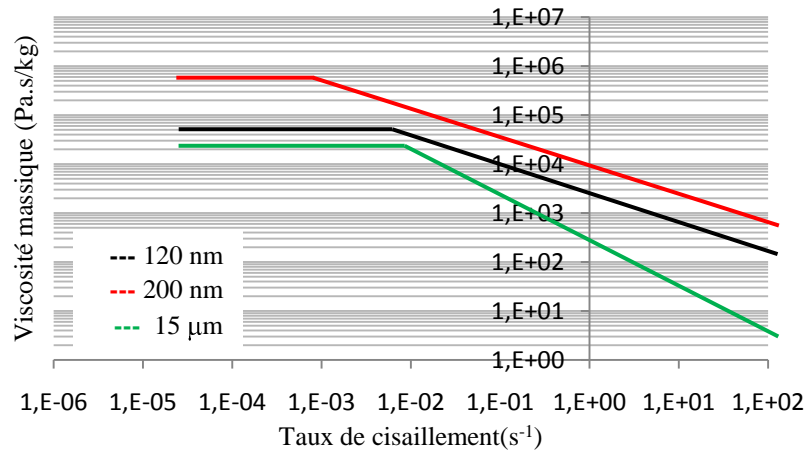


Figure 4. Evolution de la viscosité massique pour l'aluminium de diamètres primaire 120 nm, 200 nm et 15  $\mu\text{m}$ , soumis à des vibrations de fréquence constante  $E_v = 50 \text{ Hz}$

A taux de cisaillement faible, la viscosité de l'aluminium 200 nm est la plus importante et l'aluminium 15  $\mu\text{m}$  est le moins visqueux. Ceci peut être expliqué en utilisant la définition de la contrainte d'agglomération et la classification de Geldart. Geldart (1973) a expliqué que lorsque la taille des particules augmente, la poudre passe du groupe C de la classification (poudres très cohésives) au groupe A (poudres aérées). Cette hypothèse explique que l'aluminium 15  $\mu\text{m}$  soit le moins visqueux.

A taux de cisaillement inférieurs à 100  $\text{s}^{-1}$ , l'aluminium 120 nm est plus visqueux que le 200 nm. Ce fait est dû à la plus grande contrainte d'agglomération pour l'aluminium 120 nm : le niveau d'agglomération sera donc plus important à  $d_p$  120 nm qu'à  $d_p$  200 nm et son comportement tendra vers un comportement d'une poudre du groupe A dans la classification de Geldart. Ainsi, il apparaît que l'effet de l'agglomération change la classification de Geldart pour les nanoparticules.

Pour expliquer le comportement des poudres à haut taux de cisaillement, la figure 5 représente l'évolution de la contrainte de cisaillement pendant une heure, à un taux de cisaillement constant de 100  $\text{s}^{-1}$  :

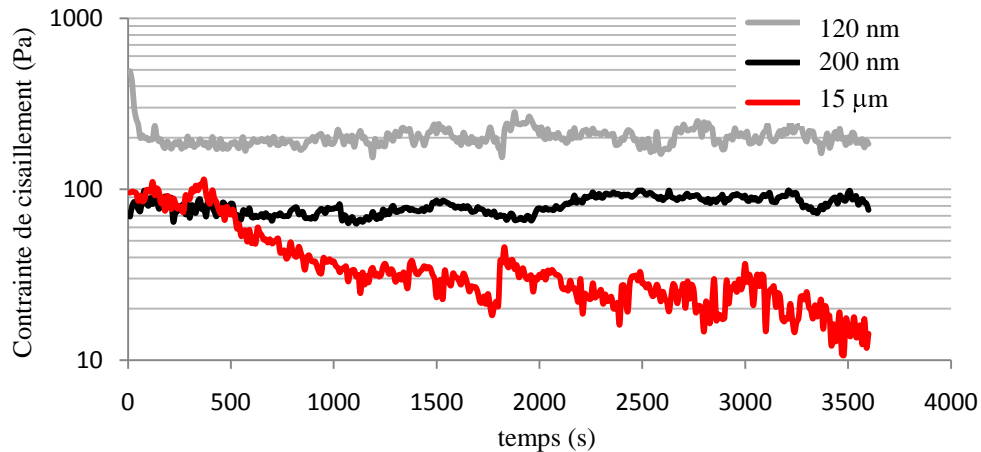


Figure 5. Evolution de la contrainte de cisaillement au cours du temps pour l'aluminium avec  $d_p = 120 \text{ nm}$ , 200 nm et 15  $\mu\text{m}$ , soumis à des vibrations de fréquence constante  $E_v = 50 \text{ Hz}$

Dans ce cas, la contrainte de cisaillement (et la viscosité) décroît quand la taille des particules croît. La poudre est alors partiellement désagglomérée, si l'on compare la contrainte de cisaillement à l'ordre de grandeur de la contrainte d'agglomération proposée au point 3 (10 kPa à 1 MPa). Mais les particules

monodispersées restent ici au sein de la cuve, et vont donc pouvoir se réagglomérer entre elles, avec une force surfacique de l'ordre de  $F/d_p^2$ . Cette force diminue quand la taille des particules augmente. Il sera donc plus facile d'éviter cette réagglomération pour les plus grandes particules et la poudre sera moins visqueuse.

## 5. Conclusion et perspectives

L'évolution du niveau d'agglomération de l'aluminium a été estimée à partir d'observations expérimentales de la poudre soumise au cisaillement fourni par un rhéomètre à poudres. Plus la contrainte de cisaillement, plus les groupements de nanoparticules seront désagglomérés. L'étude de l'évolution de la viscosité de ces poudres avec différentes tailles de particules montre aussi que pour les nanopoudres, la facilité à l'agglomération change leur comportement en termes de classification de Geldart. En effet, lorsque les particules seront agglomérées, la dimension micrométrique des agglomérats leur conférera un état peu cohésif (groupe A), alors que les nanoparticules dispersées seront très cohésives (groupe C). La classification de Geldart doit prendre en compte une nouvelle catégorie dépendant de l'état dispersé ou non des nanopoudres.

De plus, nous devons aussi considérer les cinétiques d'agglomération/désagglomération. En effet, quand une contrainte est appliquée pour désagglomérer la poudre, les collisions nombreuses entre particules dispersées permettront des interactions entre celle-ci, et donc une réagglomération.

L'approche théorique de la contrainte d'agglomération montre que celle-ci dépend tout d'abord des caractéristiques de la poudre (taille particulaire, distance interparticulaire...), mais aussi de quatre autres paramètres: la taille de l'agglomérat, sa porosité et sa dimension fractale ainsi que la porosité du lit de poudre testé. Par approximation de ces dernières, il apparaît que la valeur de la contrainte d'agglomération est très élevée et il sera donc difficile, en particulier dans une suspension dans l'air, d'apporter une énergie suffisante pour disperser complètement la poudre. La suite du travail portera alors sur la question de la définition d'un taux de désagglomération, dépendant de l'énergie de cisaillement apportée à la poudre et fonction de la distribution granulométrique de la poudre avant et après cisaillement.

## Références

- Dufaud, O., M. Traoré, L. Perrin, S. Chazelet, D. Thomas, A. Vignes, J. Bouillard, 2007, Aluminum dusts explosions: does size matter?. Proceedings of the European Safety and Reliability Conference 2007, ESREL 2007 - Risk, Reliability and Societal Safety 2, 2003-2009.
- Geldart, D., 1973, Types of Gas Fluidization. Powder Technology 7, 285-292.
- Israelachvili, J.N., 1985, Intermolecular and surface forces. Academic press.
- Madariaga, L.F., Ph. Marchal, Ch. Castel, E. Favre and L. Choplin, 2009, Characterization of impregnated particles via powder rheology. Powder Technology 196, 222-228.
- Marchal, Ph., N. Smirani, L. Choplin, 2009, Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies. Journal of Rheology 53, 1-29.
- Rumpf, H., 1962, The Strength of granules and agglomerates. W.A. Knepper (Ed.) *Agglomeration*. John Wiley, New-York, 379-418.